

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

07.11.03

10/534351

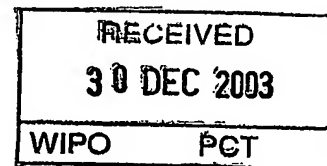
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年11月8日  
Date of Application:

出願番号 特願2002-324853  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP2002-324853]

出願人 和光純薬工業株式会社  
Applicant(s):

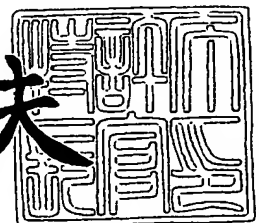


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年12月11日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 F-1518

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県川越市大字的場 1 6 3 3 和光純薬工業株式会社  
東京研究所内

【氏名】 林田 一良

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県川越市大字的場 1 6 3 3 和光純薬工業株式会社  
東京研究所内

【氏名】 水田 浩徳

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県川越市大字的場 1 6 3 3 和光純薬工業株式会社  
東京研究所内

【氏名】 加藤 岳久

【特許出願人】

【識別番号】 000252300

【氏名又は名称】 和光純薬工業株式会社

【代表者】 池添 太

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006035

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

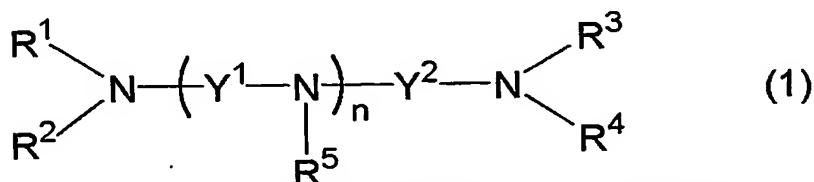
## 【書類名】 明細書

## 【発明の名称】 洗浄液及びそれを用いた洗浄方法

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式 (1) で示されるキレート剤又はその塩、アルカリ化合物及び純水の各成分を含有し且つ pH が 8 ～ 13 である、金属配線が施されているもよい半導体基板用洗浄液。

## 【化 1】



(式中の Y<sup>1</sup> 及び Y<sup>2</sup> は低級アルキレン基を示し、n は 0 ～ 4 の整数を示し、R<sup>1</sup> ～ R<sup>4</sup> と n 個の R<sup>5</sup> の内少なくとも 4 個はホスホン酸基を有するアルキル基を示すとともに残りはアルキル基を示す。)

【請求項 2】 一般式 (1) で示されるキレート剤に於ける Y<sup>1</sup> 及び Y<sup>2</sup> が炭素数 1 ～ 4 のアルキレン基であり、R<sup>1</sup> ～ R<sup>4</sup> と n 個の R<sup>5</sup> に係るホスホン酸基を有していてもよいアルキル基のアルキル基が炭素数 1 ～ 4 のアルキル基である、請求項 1 記載の洗浄液。

【請求項 3】 キレート剤又はその塩が、エチレンジアミン四エチレンホスホン酸、エチレンジアミン四エチレンホスホン酸アンモニウム、エチレンジアミン四エチレンホスホン酸カリウム、エチレンジアミン四エチレンホスホン酸ナトリウム、エチレンジアミン四エチレンホスホン酸リチウム、エチレンジアミン四メチレンホスホン酸、エチレンジアミン四メチレンホスホン酸アンモニウム、エチレンジアミン四メチレンホスホン酸カリウム、エチレンジアミン四メチレンホスホン酸ナトリウム、エチレンジアミン四メチレンホスホン酸リチウム、ジエチレントリアミン五エチレンホスホン酸、ジエチレントリアミン五メチレンホスホン酸、ジエチレントリアミン五メチレンホスホン酸アンモニウム、ジエチレントリアミン五メチレンホスホン酸カリウム、ジエチレントリアミン五メチレンホスホン酸ナトリウム、ジエチレントリアミン五メチレンホスホン酸リチウム、トリエチレンテトラミン六エチレンホスホン酸、トリエチレンテトラミン六メチレンホ

スホン酸、トリエチレンテトラミン六メチレンホスホン酸アンモニウム、トリエチレンテトラミン六メチレンホスホン酸カリウム、トリエチレンテトラミン六メチレンホスホン酸ナトリウム、トリエチレンテトラミン六メチレンホスホン酸リチウム、プロパンジアミン四エチレンホスホン酸、プロパンジアミン四メチレンホスホン酸、プロパンジアミン四メチレンホスホン酸アンモニウム、プロパンジアミン四メチレンホスホン酸カリウム、プロパンジアミン四メチレンホスホン酸ナトリウム及びプロパンジアミン四メチレンホスホン酸リチウムからなる群より選ばれる少なくとも1種類である請求項1に記載の洗浄液。

【請求項4】アルカリ化合物が、アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属の炭酸塩、アンモニア水又はその塩、ピペラジン又はその誘導体、グアニジン又はその塩からなる群より選ばれる少なくとも1種類である請求項1に記載の洗浄液。

【請求項5】pHを調整するための緩衝剤として、ホウ酸及びグッドバッファーから得られ得るものを含有している請求項1に記載の洗浄液。

【請求項6】請求項1～5の何れかに記載の洗浄液を用い、金属配線が施されていてもよい半導体基板を洗浄することを特徴とする当該半導体基板の洗浄方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、研磨処理、エッチング処理、CMP処理等を施された、金属配線を有していてもよい半導体基板用の洗浄液及びこれを用いた当該半導体基板の洗浄方法に関する。

##### 【0002】

#### 【従来の技術】

半導体を作製するに当たっては、その基板となるシリコンウエーハ表面の平滑化処理、この基板の上に各種層を設ける為のエッチング処理、積層後の表面を平滑化するための処理等が繰り返し行われる。

これらの各処理工程において半導体基板表面には、研磨用粒子等の微細粒子（パーティクル）、各種金属由来の不純物やスラリー由来の異物等が付着する。こ

れら不純物が残存したまま半導体の製造を続行すると、最終的に得られる半導体  
が不適となる可能性が高くなることが知られている。

そのため、このような各種処理工程後に半導体基板表面を清浄にするための処  
理、いわゆる洗浄工程が実施される。

#### 【0003】

この洗浄工程において使用される洗浄液の液性（pH）は、その前の工程で使  
用される各種処理液のそれと同程度のものが好ましいと云われている。即ち、半  
導体基板表面を洗浄する際に基板表面上のpHが急激に変化すると基板表面上の  
パーティクルがゲル化して除去し難くなったり、半導体基板方面に面荒れが発生  
し易くなるのである。そのため、例えばアルカリ性の研磨剤やアルカリ性エッチ  
ング液を用いる工程の後に用いる洗浄液としてはアルカリ性のものが好ましい。

#### 【0004】

しかしながら、アルカリ性の洗浄液を用いて洗浄を行った場合、半導体基板表  
面に付着した各種金属由来の不純物（金属そのもの、その酸化物、その水酸化物  
等）の除去能力が充分とは言えず、更なる改良が求められている現状である。

#### 【0005】

##### 【特許文献1】

特開平5-275405号公報（請求項1、0026段落、0029段落、表3）

##### 【特許文献2】

国際公開第01/071789号パンフレット（請求項1、一般式[2]及び[3]、15頁6行目～16頁4行目、18頁10行目～14行目、実施例7、表1）

##### 【特許文献3】

特開平10-072594号公報（0015段落、表1）

##### 【特許文献4】

特開2002-020787号公報（0103段落）

##### 【特許文献5】

特開平11-131093号公報（0010段落）

## 【特許文献6】

特開平3-219000号公報（請求項2、4頁左上欄下から2行目～右下欄1行目）

## 【0006】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記のような従来技術に存在する問題点に着目してなされたものである。その目的とするところは、アルカリ性の研磨剤やアルカリ性エッチング液を用いる工程の後に用いても、基板表面上のパーティクルがゲル化して除去し難くなったり、半導体基板表面に面荒れが発生し易くなる等の問題を生じさせることなく、半導体基板表面上の微細粒子（パーティクル）や各種金属由来の不純物を効率よく除去し得る、アルカリ性の洗浄液を提供することにある。

## 【0007】

## 【課題を解決するための手段】

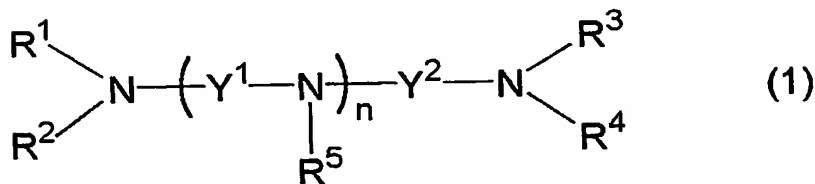
上記の目的を達成するために、本発明は以下の構成よりなる。

## 【0008】

(1) 下記一般式(1)で示されるキレート剤又はその塩、アルカリ化合物及び純水の各成分を含有し且つpHが8～13である、金属配線が施されていてもよい半導体基板用洗浄液。

## 【0009】

## 【化2】



## 【0010】

(式中のY<sup>1</sup>及びY<sup>2</sup>は低級アルキレン基を示し、nは0～4の整数を示し、R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>とn個のR<sup>5</sup>の内少なくとも4個はホスホン酸基を有するアルキル基を示すとともに残りはアルキル基を示す。)

## 【0011】

(2) (1)の洗浄液を用い、金属配線が施されていてもよい半導体基板を洗浄

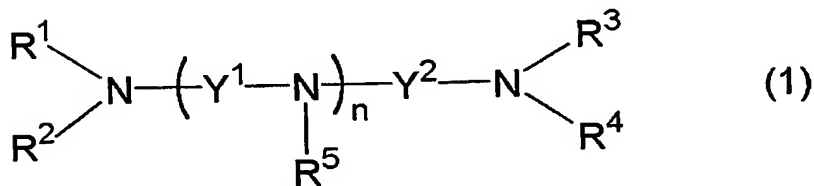
することを特徴とする当該半導体基板の洗浄方法。

【0012】

洗浄工程で用いられる洗浄用組成物には、下記一般式(1)で示されるキレート剤又はその塩、アルカリ化合物及び純水が含有されている。

【0013】

【化3】



【0014】

(式中のY<sup>1</sup>及びY<sup>2</sup>は低級アルキレン基を示し、nは0～4の整数を示し、R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>とn個のR<sup>5</sup>の内少なくとも4個はホスホン酸基を有するアルキル基を示すとともに残りはアルキル基を示す。)

【0015】

ここで、低級アルキレン基は炭素数1～4の直鎖状又は分岐状のものが好ましく、具体例としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、メチルメチレン基、メチルエチレン基、エチルメチレン基、ブチレン基、メチルプロピレン基、エチルエチレン基等が挙げられる。

一般式(1)のR<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>とn個のR<sup>5</sup>に係るホスホン酸基を有していてもよいアルキル基のアルキル基としては、炭素数1～4の直鎖状又は分岐状のものが好ましく、具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基等が挙げられる。これらアルキル基が有していてもよいホスホン酸基の数は、通常1～2個であり、好ましくは1個である。

【0016】

上記一般式(1)で示されるキレート剤又はその塩は、研磨処理、エッチング処理、CMP処理等を施された、金属配線を有していてもよい半導体基板上に付着、残存している金属不純物を捕捉し、除去するために含有される。金属不純物としては、例えば鉄(Fe)、ニッケル(Ni)、銅等の遷移金属、カルシウム

(Ca)、マグネシウム(Mg)等のアルカリ土類金属に由来するものが挙げられ、例えばこれら金属そのもの、その水酸化物、その酸化物等である。上記一般式(1)で示されるキレート剤又はその塩は、これら金属と安定した錯イオンを形成することにより金属不純物を洗浄除去する。キレート剤の塩としては、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩、アンモニウム塩等が挙げられる。

#### 【0017】

キレート剤又はその塩の具体例としては、エチレンジアミン四エチレンホスホン酸、エチレンジアミン四エチレンホスホン酸アンモニウム、エチレンジアミン四エチレンホスホン酸カリウム、エチレンジアミン四エチレンホスホン酸ナトリウム、エチレンジアミン四エチレンホスホン酸リチウム、エチレンジアミン四メチレンホスホン酸、エチレンジアミン四メチレンホスホン酸アンモニウム、エチレンジアミン四メチレンホスホン酸カリウム、エチレンジアミン四メチレンホスホン酸ナトリウム、エチレンジアミン四メチレンホスホン酸リチウム、ジエチレントリアミン五エチレンホスホン酸、ジエチレントリアミン五メチレンホスホン酸、ジエチレントリアミン五メチレンホスホン酸アンモニウム、ジエチレントリアミン五メチレンホスホン酸カリウム、ジエチレントリアミン五メチレンホスホン酸ナトリウム、ジエチレントリアミン五メチレンホスホン酸リチウム、トリエチレンテトラミン六エチレンホスホン酸、トリエチレンテトラミン六メチレンホスホン酸、トリエチレンテトラミン六メチレンホスホン酸アンモニウム、トリエチレンテトラミン六メチレンホスホン酸カリウム、トリエチレンテトラミン六メチレンホスホン酸ナトリウム、トリエチレンテトラミン六メチレンホスホン酸リチウム、プロパンジアミン四エチレンホスホン酸、プロパンジアミン四メチレンホスホン酸、プロパンジアミン四メチレンホスホン酸アンモニウム、プロパンジアミン四メチレンホスホン酸カリウム、プロパンジアミン四メチレンホスホン酸ナトリウム及びプロパンジアミン四メチレンホスホン酸リチウム等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、二種以上を適宜組み合わせて用いてもよい。

#### 【0018】

これらのキレート剤又はその塩の中でも、上記一般式(1)の式中の $R^1 \sim R$



4 と  $n$  個の  $R^5$  の全てがホスホン酸基を有するアルキル基であるものが、金属不純物と錯形成する能力が高いことから好ましい。また、容易に製造することができることから、上記一般式 (1) の式中の  $n$  は 0 ~ 2 の整数が好ましい。そのため、エチレンジアミン四メチレンホスホン酸 (以下、「EDTPO」と表す。以下において化合物名の後の括弧内はその略号を示す。)、ジエチレントリアミン五エチレンホスホン酸 (DEPPO)、トリエチレントトラミン六エチレンホスホン酸 (TETHP)、プロパンジアミン四エチレンホスホン酸 (PDTMP) からなる群より選ばれる少なくとも一種がより好ましい。

#### 【0019】

洗浄液中のキレート剤又はその塩の含有量として好ましくは 0.001 ~ 20 重量% (W/W%)、より好ましくは 0.005 ~ 15 重量%、最も好ましくは 0.01 ~ 10 重量%である。

#### 【0020】

アルカリ化合物は、アルカリ性の各種薬液を用いて行われる、研磨処理、エッチング処理、CMP 処理等の後工程に於いて洗浄を行う際に、洗浄時の液性の変動を小さくするために使用され、その液性は、組成物の取り扱いを容易にするために、 $pH$  8 ~ 13 が好ましい。即ち、アルカリ化合物は、アルカリ性の各種薬液を用いて行われる、研磨処理、エッチング処理、CMP 処理等に次いで、表面に金属配線を有していてもよい半導体基板表面を洗浄する際に、同基板表面の  $pH$  が急激に変化すると表面に残留している研磨用組成物等がゲル化し、洗浄が困難となったり、パーティクルのゼータ電位を負側に調節できるため、研磨に使用した砥粒などのパーティクルをシリコンウエーハ表面に再吸着する現象を効果的に抑制するために用いられる。また、キレート剤の解離を促進させて不純物金属との錯形成反応を推進させるためにも用いられる。

#### 【0021】

このような目的で用いられるアルカリ化合物としては、例えばアルカリ金属水酸化物 (例えば水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム等)、アルカリ金属の炭酸塩 (例えば炭酸水素カリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素リチウム、炭酸水素リチウム等)、アンモニア水又はその塩 (例え

ば炭酸水素アンモニウム、炭酸アンモニウム等)、ピペラジン(無水物でも六水和物でも可)又はその誘導体[例えば、1-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-メチルピペラジン等]、グアニジン又はその塩(例えば炭酸グアニジン等)等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、二種以上を適宜組み合わせて用いてもよい。

#### 【0022】

これらの中でも、アルカリ性の、研磨処理剤、エッチング処理剤、CMP処理剤等に比較的よく使用されるアルカリ金属水酸化物が特に好ましい。即ち、洗浄の前工程で用いられる、アルカリ性の、研磨処理剤、エッチング処理剤、CMP処理剤等に汎用されているこれらを用いることにより、アルカリ成分の変動による不溶性微粒子等の発生の抑制、基板表面へのダメージの回避等を計ることができると共に、洗浄効果を増大させることが可能となる。

#### 【0023】

洗浄液中のアルカリ化合物の含有量は、その種類により変動するが通常0.01~20重量%、より好ましくは0.1~18重量%、最も好ましくは0.5~16重量%の範囲から適宜選択される。より具体的には、例えば水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、グアニジンを用いる場合には、好ましくは0.05~6重量%、より好ましくは0.1~5重量%、更に好ましくは0.5~4重量%であり、ピペラジン・六水和物のときには好ましくは0.1~20重量%、より好ましくは2~18重量%、より好ましくは5~16重量%である。

#### 【0024】

更に、本発明の洗浄液中には、pHを上記範囲に保つために、適当な緩衝剤を添加してもよく、このような緩衝剤としては、例えばホウ酸や生化学用緩衝剤として知られているグッドバッファー等が好ましく挙げられ、グッドバッファーとしては、例えばN、N-ビス(2-ヒドロキシエチル)グリシン(Bicine)、N-シクロヘキシル-3-アミノプロパンスルホン酸(CAPS)、N-シクロヘキシル-2-ヒドロキシ-3-アミノプロパンスルホン酸(CAPSO)、N-シクロヘキシル-2-アミノエタンスルホン酸(CHES)が好ましく、更にN-シクロヘキシル-3-アミノプロパンスルホン酸(CAPS)、N-シ

クロヘキシルー２－アミノエタンスルホン酸（CHE S）等が好ましい。

これら緩衝剤は、上記した如き本発明に係るアルカリ化合物（例えば水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等）と適宜混合して、pHが８～１３となるように用いられる。

このような場合、本発明における洗浄液中の緩衝剤の濃度としては、通常０．０１～１０重量％、好ましくは０．０５～５重量％、より好ましくは０．１重量％～２．０重量％である。

#### 【００２５】

純水は、キレート剤又はその塩とアルカリ化合物、要すれば緩衝剤の各成分を溶解させるために含有される。水は、他の成分の作用を阻害するのを防止するために不純物をできるだけ含有しないものが好ましい。具体的には、イオン交換樹脂にて不純物イオンを除去した後にフィルターを通して異物を除去した純水や超純水、又は蒸留水等が好ましい。

#### 【００２６】

本発明の洗浄液は、通常上記した如き濃度で各構成成分を含有する溶液として供給される。この溶液をそのまま洗浄に使用してもよいが、洗浄コストと洗浄効果を勘案すると通常は適宜希釈して使用することが望ましい。この場合、希釈に使用する純水と本発明の洗浄液の体積比として好ましくは、洗浄液：純水＝１：１～１００、より好ましくは、洗浄液：純水＝１：１～８０、最も好ましくは洗浄液：純水＝１：１～５０である。

#### 【００２７】

本発明の洗浄液を用いた洗浄処理の方法としては、本発明の洗浄液が半導体基板表面と接触できる方法であればよく、ウェーハを洗浄液中に浸漬する方法や洗浄液を噴霧する方法などがあげられる。また、本発明の洗浄液による洗浄とブラシスクラブやメガソニック等の物理的洗浄法を併用してもよい。

#### 【００２８】

本発明の洗浄液により洗浄可能な、表面に金属配線を有していてもよい半導体基板としては、いわゆるシリコンウェーハ、LCD用及びPDP用ガラス基板、GaAs、GaPなどの化合物半導体基板、プリント配線基板等が挙げられる。

## 【0029】

本発明の洗浄液は、常温においても有効な洗浄効果を示すが、高温の方が洗浄効率が高いため、適度に加熱して使用してもよい。加温する場合は、通常30～80℃、好ましくは35～70℃、より好ましくは40～60℃で使用される。

## 【0030】

尚、本発明の洗浄液は、上記構成成分の他に本発明の効果を阻害しない範囲で各種補助成分（例えば界面活性剤、防腐剤、有機溶媒など）が含まれても一向に差し支えない。尚、本発明の洗浄液に過酸化水素を添加することは望ましくない。即ち、過酸化水素が含まれているものを用いて金属配線が施された半導体基板を洗浄すると当該金属配線表面が酸化され、抵抗の増大や腐蝕による断線等を引き起こす可能性が高くなるので、本発明の洗浄液の汎用性が阻害される。そのため、本発明の洗浄液には過酸化水素は添加しない方が望ましいのである。

また、本発明の洗浄液への界面活性剤の添加は、当該洗浄液の基板表面の親水性を改善させて金属不純物や砥粒成分の除去などの洗浄効果を相乗的に改善することができる。このような目的で用いられる界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンドデシルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアセチレニックグリコールエーテル、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、パーフルオロアルキルスルホン酸カリウム、ラウリル硫酸ナトリウム等が挙げられ、その使用濃度としては通常0.01～5.0重量%、好ましくは0.05重量%～2.0重量%、より好ましくは0.1～1.0重量%である。

## 【0031】

以上詳述した本実施形態によれば、次のような効果が発揮される。

## 【0032】

本発明の洗浄液に含有されているキレート剤又はその塩は、従来のEDTA等のキレート剤に比べて遷移金属等に由来する金属不純物と安定した錯イオンを形成しやすいために、金属不純物を洗浄除去する能力が高い。よって、表面に金属配線を有していてもよい半導体基板表面を洗浄するときにその表面に付着する金属不純物の量を低減することができる。

## 【0033】

更に、金属不純物とキレート剤又はその塩が反応して生成する錯イオンはアニオン性を示すため、ゼータ電位で負電位を示す半導体基板表面とは静電的に反発することになり、金属不純物や砥粒等が基板表面に再付着するのを抑制することができる。このため、Cu、Fe、Ni等の遷移金属やCa、Mg等のアルカリ土類金属に由来する不純物による半導体基板の汚染を抑制することができる。

## 【0034】

また更に、本発明の洗浄液は、アルカリ性に調整されているため、アルカリ性の研磨用組成物、エッチング組成物、CMP用組成物と同一の液性に調整し得るため、pHショックによる砥粒成分のゲル化や基板表面荒れ等の問題点を最小限とすることができ、高い洗浄効果を得ることができる。

## 【0035】

以下に、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。

## 【0036】

尚、以下の実施例等において、シリコンウエーハ表面に吸着、残存している不純物金属濃度は、シリコンウエーハ表面の不純物金属を希HF溶液で回収し、黒鉛炉原子吸光分析法で求めた（以下、希HF回収－原子吸光法と略記する。）。また、調液する際や分析に使用した水は超純水を使用し、HFも超高純度試薬を用いた。

## 【0037】

また、以下の実施例等において用いられている略号は、下記の通りである。

EDTPO：エチレンジアミン四メチレンホスホン酸

DEPPO：ジエチレントリアミン五エチレンホスホン酸

TETHP：トリエチレンテトラミン六エチレンホスホン酸

PDTMP：プロパンジアミン四エチレンホスホン酸

EDA：エチレンジアミン

DETA：ジエチレントリアミン

EDTA：エチレンジアミン四酢酸

DTPA: ジエチレントリアミン五酢酸

TMAH: 水酸化テトラメチルアンモニウム

CHES: N-シクロヘキシル-2-アミノエタンスルホン酸

### 【0038】

以下の実施例等においては、特に断りのない限り濃度を表す%、ppm、ppbは全て重量比を示す。また、当該実施例等における洗浄液は、全て超純水を用いて調製されたものである。

### 【実施例】

#### 実施例1.

水酸化カリウム水溶液に15重量%となるように粒径100nm以下のコロイダルシリカと金属不純物として100ppbのFe, Cu, Al, Caの硝酸塩を添加してアルカリ性研磨用組成物を調製した。この汚染させた研磨用組成物で6インチ、P型(100)のシリコンウエーハの表面を研磨した後、超純水で表面をリンスした。スピンドライヤーで乾燥させたのち、希HF回収-原子吸光法により当該シリコンウエーハ表面に吸着した不純物金属残存量を測定した。

その結果、Feは $5 \times 10^{13}$  atoms/cm<sup>2</sup>、Cuは $2 \times 10^{13}$  atoms/cm<sup>2</sup>、Alは $3 \times 10^{14}$  atoms/cm<sup>2</sup>、Caは $8 \times 10^{12}$  atoms/cm<sup>2</sup>がシリコンウエーハの表面に吸着していることが判った。

### 【0039】

表1に記載の本発明の洗浄液No. 1~No. 6(注:各濃度は純水注の重量%を示す。以下同じ。)に純水を加えて10倍~100倍に希釈し、この溶液に上記のシリコンウエーハを25℃で5分間浸漬して洗浄した。その後、超純水でリンスし、スピンドライヤーで乾燥させた後、シリコンウエーハの表面に残存している不純物金属量を上記の方法で定量した。その結果を表1に示す。

### 【0040】

#### 比較例1.

実施例1で用いたものと同様にして調製した、Fe、Cu、Al及びCaで汚染させたシリコンウエーハを、表1のNo. 7~11に示す組成の洗浄液に純水を加えて10倍~100倍に希釈した溶液中及びNo. 12の純水中に25℃で

5 分間浸漬して洗浄した。その後実施例 1 と同様にして処理を行った。その結果を表 1 に合わせて示す。

【0 0 4 1】

【表 1】

|                  | No. | キレート剤 | 濃度<br>(%) | アルカリ<br>化合物 | 濃度<br>(%) | 緩衝剤  | pH | 希釈<br>倍率 | 洗浄効果 (atms/cm <sup>2</sup> ) |                    |                    |                    |
|------------------|-----|-------|-----------|-------------|-----------|------|----|----------|------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
|                  |     |       |           |             |           |      |    |          | Fe                           | Cu                 | Al                 | Ca                 |
| 実施<br>例<br>1     | 1   | EDTPO | 1         | KOH         | 4         | —    | 13 | 100      | $3 \times 10^{10}$           | $8 \times 10^{10}$ | $5 \times 10^{10}$ | $6 \times 10^{10}$ |
|                  | 2   | DEPPO | 10        | KOH         | 3         | —    | 10 | 50       | $6 \times 10^9$              | $3 \times 10^{10}$ | $7 \times 10^{10}$ | $3 \times 10^{10}$ |
|                  | 3   | TETHP | 1         | KOH         | 3         | —    | 13 | 25       | $2 \times 10^{10}$           | $5 \times 10^{10}$ | $8 \times 10^{10}$ | $2 \times 10^{10}$ |
|                  | 4   | PDTMP | 3         | KOH         | 0.2       | CHES | 9  | 10       | $4 \times 10^9$              | $9 \times 10^9$    | $2 \times 10^{10}$ | $9 \times 10^9$    |
|                  | 5   | EDTPO | 5         | KOH         | 1         | —    | 10 | 10       | $8 \times 10^{10}$           | $4 \times 10^{10}$ | $7 \times 10^{10}$ | $3 \times 10^{10}$ |
|                  | 6   | EDTPO | 5         | NaOH        | 3         | ホウ酸  | 10 | 50       | $3 \times 10^{10}$           | $7 \times 10^{10}$ | $4 \times 10^{10}$ | $6 \times 10^{10}$ |
| 比<br>較<br>例<br>1 | 7   | EDA   | 1         | KOH         | 4         | —    | 13 | 10       | $4 \times 10^{13}$           | $2 \times 10^{13}$ | $5 \times 10^{13}$ | $9 \times 10^{10}$ |
|                  | 8   | EDA   | 1         | TMAH        | 0.2       | CHES | 9  | 10       | $8 \times 10^{13}$           | $1 \times 10^{13}$ | $3 \times 10^{13}$ | $2 \times 10^{11}$ |
|                  | 9   | DETA  | 3         | —           | —         | —    | 10 | 25       | $6 \times 10^{12}$           | $1 \times 10^{13}$ | $2 \times 10^{14}$ | $3 \times 10^{11}$ |
|                  | 10  | —     | —         | TMAH        | 0.4       | CHES | 9  | 10       | $8 \times 10^{12}$           | $3 \times 10^{13}$ | $3 \times 10^{14}$ | $8 \times 10^{10}$ |
|                  | 11  | —     | —         | KOH         | 1         | —    | 13 | 20       | $3 \times 10^{13}$           | $2 \times 10^{13}$ | $1 \times 10^{14}$ | $4 \times 10^{11}$ |
|                  | 12  | —     | —         | —           | —         | —    | 7  | —        | $5 \times 10^{13}$           | $2 \times 10^{13}$ | $3 \times 10^{14}$ | $8 \times 10^{12}$ |

【0 0 4 2】

表 1 の結果から明らかなように、本発明の洗浄液を用いて洗浄処理することにより、シリコンウエーハ表面に残存した不純物金属量を大きく低減できることが判る。

【0 0 4 3】

実施例 2.

実施例 1 で用いたものと同様にして調製した、Fe、Cu、Al 及び Ca で汚染させたシリコンウエーハをポリビニルアルコール製のブラシを用いてブラシスクラブ洗浄を行う際に、表 2 の No. 13 ~ 16 の各組成からなる本発明の洗浄液を純水を加えて 10 倍 ~ 100 倍に希釈したものを噴霧した。処理温度は 25℃、洗浄時間 1 分間とした。洗浄後、シリコンウエーハを超純水でリンスし、スピンドライヤーで乾燥させた後、シリコンウエーハの表面に残存している不純物金属量を実施例 1 と同様な方法で測定した。その結果を表 2 に示す。

【0 0 4 4】

比較例 2.

実施例1で用いたものと同様にして調製した、Fe、Cu、Al及びCaで汚染させたシリコンウエーハをポリビニルアルコール製のブラシを用いてブラシスクラブ洗浄を行う際に、表2のNo. 17～No. 19に示す組成の洗浄液に純水を加えて10倍～100倍に希釈した溶液及び超純水（No. 20）を噴霧して、実施例2と同様に処理したのち、シリコンウエーハの表面に残存している不純物金属量を実施例1と同様な方法で測定した。その結果を表2に合わせて示す。

## 【0045】

【表2】

|                  | No. | キレート剤 | 濃度<br>(%) | アルカリ<br>化合物 | 濃度<br>(%) | 緩衝剤  | pH | 希釈<br>倍率 | 洗浄効果 (atms/cm <sup>2</sup> ) |                    |                    |                    |
|------------------|-----|-------|-----------|-------------|-----------|------|----|----------|------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
|                  |     |       |           |             |           |      |    |          | Fe                           | Cu                 | Al                 | Ca                 |
| 実施<br>例<br>2     | 13  | EDTPO | 0.5       | KOH         | 2         | —    | 13 | 50       | $3 \times 10^9$              | $8 \times 10^9$    | $5 \times 10^9$    | $6 \times 10^9$    |
|                  | 14  | DEPPO | 1         | KOH         | 3         | —    | 13 | 25       | $1 \times 10^{10}$           | $9 \times 10^9$    | $3 \times 10^9$    | $2 \times 10^{10}$ |
|                  | 15  | EDTPO | 1         | KOH         | 0.1       | CHES | 9  | 10       | $1 \times 10^9$              | $3 \times 10^9$    | $8 \times 10^9$    | $6 \times 10^9$    |
|                  | 16  | TETHP | 2         | NaOH        | 5         | —    | 13 | 100      | $4 \times 10^{10}$           | $1 \times 10^{10}$ | $6 \times 10^{10}$ | $3 \times 10^{10}$ |
| 比<br>較<br>例<br>2 | 17  | EDA   | 1         | KOH         | 1         | —    | 12 | 20       | $2 \times 10^{12}$           | $8 \times 10^{12}$ | $4 \times 10^{13}$ | $7 \times 10^{10}$ |
|                  | 18  | DETA  | 1         | TMAH        | 0.1       | CHES | 9  | 10       | $8 \times 10^{13}$           | $3 \times 10^{13}$ | $7 \times 10^{12}$ | $9 \times 10^{10}$ |
|                  | 19  | —     | —         | KOH         | 1         | —    | 13 | 10       | $8 \times 10^{13}$           | $3 \times 10^{13}$ | $7 \times 10^{12}$ | $9 \times 10^{10}$ |
|                  | 20  | —     | —         | —           | —         | —    | 7  | —        | $4 \times 10^{12}$           | $8 \times 10^{12}$ | $5 \times 10^{13}$ | $3 \times 10^{11}$ |

## 【0046】

表2から明らかなように、本発明の洗浄液を用いて物理的洗浄を行った場合も不純物金属の残存量が顕著に減少することが判る。

## 【0047】

## 実施例3.

次世代の半導体にはCu配線が使用される。この時、洗浄に使用する洗浄液によるCu配線のダメージをCuの溶解量から検討するため、表3に記載した本発明の洗浄液No. 21～No. 24に純水を加えて10倍～100倍に希釈した。この溶液に、Cuメッキ膜を25℃で30分間浸漬し、溶解したCuイオン量をICP-AES法で測定した。その際のCu溶解量を表3に示す。尚、この量は、Cu配線へのダメージの大きさに対応する。

## 【0048】

## 比較例3.

本発明のキレート剤をEDTA及びDTPAに置き換えて表3のNo. 25～



No. 27に示す洗浄液を調製し、これを純水で10倍～100倍に希釈して調製した溶液中に上記と同様にCuメッキ膜を25℃で30分間浸漬し、腐食溶解したCuイオン量をICP-AES法で測定した。その結果を表3に併せて示す。

【0049】

【表3】

|      | No. | キレート剤 | 濃度 (%) | アルカリ化合物 | 濃度 (%) | 緩衝剤  | pH | 希釈倍率 | Cuの溶解量 (ppm) |
|------|-----|-------|--------|---------|--------|------|----|------|--------------|
| 実施例3 | 21  | EDTPO | 0.5    | KOH     | 0.3    | —    | 11 | 10   | 0.8          |
|      | 22  | DEPPO | 1      | KOH     | 3      | —    | 13 | 50   | 0.8          |
|      | 23  | DEPPO | 2      | KOH     | 0.1    | CHES | 9  | 10   | 1.2          |
|      | 24  | TETHP | 2      | NaOH    | 5      | —    | 13 | 100  | 1.5          |
| 比較例3 | 25  | EDTA  | 1      | KOH     | 0.3    | CHES | 10 | 10   | 5.3          |
|      | 26  | EDTA  | 2      | TMAH    | 1      | —    | 13 | 10   | 5.8          |
|      | 27  | DTPA  | 2      | TMAH    | 1      | —    | 13 | 100  | 4.1          |

【0050】

表3から明らかなように、本発明の洗浄液は、従来のキレート剤であるEDTAやDTPAを用いた洗浄液に比較してCuの溶解量が僅かであり、Cu配線へのダメージが少ないことが判った。

【0051】

#### 【発明の効果】

本発明洗浄液及び洗浄方法は、以上のように構成されているため、アルカリ性の研磨剤やアルカリ性エッチング液を用いる工程の後に用いても、基板表面上のパーティクルがゲル化して除去し難くなったり、半導体基板表面に面荒れが発生し易くなる等の問題を生じさせることなく、半導体基板表面上の微細粒子（パーティクル）や各種金属由来の不純物を効率よく除去し得るという効果を奏する。

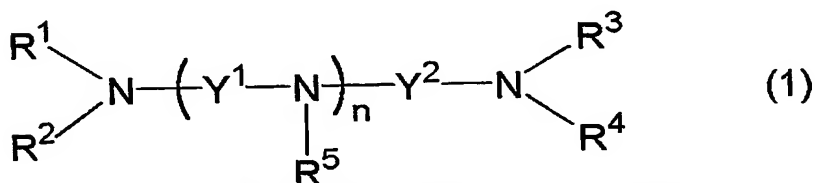
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 アルカリ性の研磨剤やアルカリ性エッチング液を用いる工程の後に用いても、基板表面上のパーティクルがゲル化して除去し難くなったり、半導体基板表面に面荒れが発生し易くなる等の問題を生じさせることなく、半導体基板表面上の微細粒子（パーティクル）や各種金属由来の不純物を効率よく除去し得る洗浄液及びそれを用いた半導体基板の洗浄方法を提供する。

【解決手段】 下記一般式（1）で示されるキレート剤又はその塩、アルカリ化合物及び純水の各成分を含有し且つpHが8～13である、金属配線が施されている半導体基板用洗浄液及びこれを用いた洗浄方法。

【化1】



（式中のY<sup>1</sup>及びY<sup>2</sup>は低級アルキレン基を示し、nは0～4の整数を示し、R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>とn個のR<sup>5</sup>の内少なくとも4個はホスホン酸基を有するアルキル基を示すとともに残りはアルキル基を示す。）

【選択図】 なし

## 職権訂正履歴 (職権訂正)

|         |                |
|---------|----------------|
| 特許出願の番号 | 特願 2002-324853 |
| 受付番号    | 50201688197    |
| 書類名     | 特許願            |
| 担当官     | 駒崎 利徳 8640     |
| 作成日     | 平成14年11月12日    |

## &lt;訂正内容1&gt;

訂正ドキュメント

明細書

訂正原因

職権による訂正

訂正メモ

【発明の詳細な説明】の欄に記載された段落番号【0001】について、記載箇所が適正でないことから以下のとおり職権により訂正します。

訂正前内容

【発明の詳細な説明】

【発明の属する技術分野】

【0001】

訂正後内容

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

次頁無

認定・付加情報

|         |                |
|---------|----------------|
| 特許出願の番号 | 特願 2002-324853 |
| 受付番号    | 50201688197    |
| 書類名     | 特許願            |
| 担当官     | 駒崎 利徳 8640     |
| 作成日     | 平成14年11月19日    |

<認定情報・付加情報>

【提出日】

平成14年11月 8日

次頁無

特願 2002-324853

出願人履歴情報

識別番号

[000252300]

1. 変更年月日

1990年 8月 7日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区道修町3丁目1番2号

氏 名

和光純薬工業株式会社